

EUROPEAN PATENT OFFICE

D19

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57155242
PUBLICATION DATE : 25-09-82

APPLICATION DATE : 20-03-81
APPLICATION NUMBER : 56039634

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : TAKANO HIROKO;

INT.CL. : C08L 23/02 C08K 5/34 C09B 57/04

TITLE : COLORANT FOR POLYOLEFIN RESIN

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare a colorant which does not cause the deformation of the molded article obtained by the coloring and molding of a polyolefin resin under melting, by heating an isoindolinone pigment in an aqueous organic solvent, thereby reducing the specific surface area.

CONSTITUTION: A colorant containing an isoindolinone pigment having a specific surface area of $\leq 40\text{m}^2/\text{g}$ and obtained by the heat-treatment of isoindolinone pigment fine powder having a specific surface area of $\geq 40\text{m}^2/\text{g}$ in an aqueous organic solvent obtained by mixing 100pts.wt. of a hydrophilic organic solvent with 5-200pts. preferably 10-50pts. of water. The colorant is effective for the coloring of polyethylene.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭57—155242

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)9月25日
C 08 L 23/02 6609—4 J
C 08 K 5/34 6911—4 J 発明の数 1
C 09 B 57/04 6464—4 H 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリオレフィン系樹脂用着色剤 ⑮ 発明者 古川直樹
茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27
10
⑯ 特 願 昭56—39634 ⑰ 発明者 高野弘子
⑱ 出 願 昭56(1981)3月20日 取手市東5—4—59
⑲ 発明者 菊池義幸 ⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
古河市本町1—6—14 東京都板橋区坂下3丁目35番58
⑳ 発明者 安藤浩人 号
茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27
10

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂用着色剤

2. 特許請求の範囲

比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のイソインドリノン系顔料を親水性の有機溶剤 100 重量部に対し水 5 重量部乃至 200 重量部を混合した水性有機溶媒中で加熱処理して得られる、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のイソインドリノン系顔料を含有するポリオレフィン系樹脂用着色剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン系樹脂特にポリエチレンの熔融着色成形時、成形品に収縮による変形を生じさせないイソインドリノン系顔料を含有するポリオレフィン系樹脂用着色剤に関するものである。

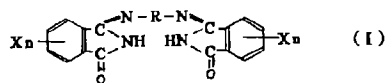
イソインドリノン系顔料は耐候性、耐熱性等各種の顔料

特性が優れているため各種のプラスチック材料の着色に広く使用されているが、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレンの着色剤として使用した場合には、該樹脂の熔融着色成形加工時に成形品に歪み、反り、等の変形を生じせしめるために実用に供することが困難であつた。

この変形の現象は、一般に加熱熔融されたポリオレフィン系樹脂の冷却に伴う結晶化の際、着色剤として使用した有機顔料の粒子が結晶核として働き、樹脂の結晶化を促進することにより、不均一な収縮を引き起し、全体として成形品の歪み、反り、等の変形を生じさせると考えられている。また、チタンホワイト、カドミウムレッド、カドミウムイエロー等の無機顔料の使用時にはこの様な成形品の変形現象が発生せずイソインドリノン系顔料等多くの有機顔料がこの成形品の変形を惹起する理由は、有機顔料の粒子の形状と樹脂との親和性に関連があると推定される。

従来、ポリオレフィンの着色には、カドミウム系、クロム系、鉛系など毒性の強い重金属顔料が使用されてきたが、公害防止等の見地から、これら重金属顔料の使用の規制と自費により有機顔料を採用する必要が生じ、色相、耐候性、褪色性、耐熱性等において秀れた特性を有する無害なイソインドリノン系顔料について、ポリオレフィン系樹脂の成形品に変形を生じさせない顔料の開発が要望されていた。

本発明者等は、上記の知見に基づき種々研究した結果、BET法による比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の一様式(I)で示される微細なイソインドリノン系顔料



(式中、Xは塩素原子又は臭素原子、Rは芳香族基又は複素環基、nは0又は1~4の整数をそれぞれ表す。)を、親水性の有機溶剤100重量部(以下単に部と記す)

4, 4'-ジフェニレンエーテル基、4, 4'-ジフェニレンメタン基、1, 4-ナフチレン基等の芳香族基、ピリジン-2, 6-又は-2, 5-イレン基、カルバゾール-3, 6-イレン基等の複素環基が挙げられる。これらの基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET法)以上の前記一般式(I)で表わされるイソインドリノン系顔料を得る方法は、ニーダー等による機械的磨砕法、顔料を硫酸に溶解後水中に注入析出させて微細な粒子として取り出す方法、顔料を親水性有機溶剤中で塩基と塩を形成させた後、酸もしくは水で加水分解する方法(特公昭47-39565)等がすでに公知である。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において、微細なイソインドリノン系顔料を加熱処理するための親水性

特開昭57-155242 (2)

に対し水5乃至200部を混合した水性有機溶媒中で加熱処理することにより得られる比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のイソインドリノン系顔料は、ポリオレフィン系樹脂の着色剤として使用した場合、着色成形品の成形収縮に伴う変形が殆んど生じない事実を見だし、本発明を完成するに至った。

前記一般式(I)で示されるイソインドリノン系顔料は、既に米国特許第2573352号明細書、特公昭54-4488号明細書その他の文献より公知であるが、式中Rで示される芳香族基及び複素環基について、その代表的なものを例示すると、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェニレン基、2, 2'-又は4, 4'-ジフェニレン基、4, 4'-ジフェニレンスルフィド基、4, 4'-ジフェニレン尿素基、スチルベン-4, 4'-イレン基、ベンゾイルアニリン-4, 4'-イレン基、アゾベンゼン-4, 4'-イレン基、

前記一般式(I)で示されるイソインドリノン系顔料は、既に米国特許第2573352号明細書、特公昭54-4488号明細書その他の文献より公知であるが、式中Rで示される芳香族基及び複素環基について、その代表的なものを例示すると、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-フェニレン基、2, 2'-又は4, 4'-ジフェニレン基、4, 4'-ジフェニレンスルフィド基、4, 4'-ジフェニレン尿素基、スチルベン-4, 4'-イレン基、ベンゾイルアニリン-4, 4'-イレン基、アゾベンゼン-4, 4'-イレン基、
プロピル、
剤としては、メタノール、エタノール、エチレングライコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングライコールモノメチルエーテル、ジエチレングライコールモノアセテート等のエチレングライコールのエステル、エーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、トリエタノールアミン、THF等があげられ、これらが単独で、または2種以上混合して用いられる。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において親水性有機溶剤に対して混合する水の添加比率は、有機溶剤100重量部に対して水5~200重量部であり、好ましくは10~50重量部の範囲である。

水性有機溶媒の使用量には特に制限がなく、処理される顔料を容易に攪拌し得る程度の量であればよい。好ましく

は顔料の5〜10倍量である。

親水性有機溶剤-水の混合水性有機溶媒中でのイソインドリノン系顔料の加熱処理温度は使用する有機溶剤の種類、水との混合比率によつて異なるが、通常30℃以上200℃以下が適しており、好ましくは50〜90℃の範囲である。加熱処理時間は、使用する有機溶剤の種類、加熱温度によつて異なるが1〜5時間で十分である。

以上のような本発明の着色剤となる顔料の製造法において原料となるイソインドリノン系顔料の比表面積が40 m²/g以下であつても、また処理された顔料の比表面積が40 m²/g以上であつても、前記の如く処理された結果、その比表面積がある程度減少された顔料は成形収縮による歪をいくらか改善することが確認された。しかしながら、実用上満足すべき着色成形品を得るためには、比表面積40 m²/g以上の顔料を40 m²/g以下に処理すること

本発明に係る着色剤は、特にポリエチレン用として重要である。

次に本発明に用いられるイソインドリノン系顔料の製造例を挙げる。

製造例1

比表面積68 m²/g (BET法)のビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソインドリノン-1-オン-3-インデン)-フエニレンジアミン(14)100部をN-メチルピロリドン700部、メタノール100部及び水200部の混合溶剤中に分散させ、80℃で3時間加熱した後、熱処理過し、十分水洗後乾燥して、比表面積29 m²/g (BET法)の赤味黄色顔料990部を得た。

製造例2

比表面積54 m²/gのビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソインドリノン-1-オン-3-インデン)-

特開昭57-155242(3)

が必要である。

本発明のポリオレフィン系樹脂用着色剤は、前記の如くして得られるイソインドリノン系顔料を含有するものであり、成形品の色相や物理的強度、耐久性等を改善するため、また成形加工工程上の必要性等から、一般に使用される他の顔料、体質顔料、各種添加剤例えば界面活性剤、可塑剤、分散剤、分散助剤、賦型剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等と配合して使用することができ、更に被着色樹脂や低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン等と予め混練して使用することもできる。従つて、本発明に係る着色剤は、粉末状、粒状、ペレット状、ペース状、フレーク状、ペースト状等種々の形態で使用される。

被着色樹脂であるポリオレフィン系樹脂としては、種々のグレードのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン及びこれらの変性改質共重合樹脂等が挙げられるが、

ルエンジアミン(26)100部をNN-ジメチルホルムアミド80部、水200部の混合溶剤中に分散し、90℃で1時間加熱する。熱処理過し十分水洗後乾燥すると、比表面積25 m²/gの青味黄色顔料982部が得られた。

製造例3

比表面積72 m²/g (BET法)のビスー(4,5,6,7-テトラクロロイソインドリノン-1-オン-3-インデン)-3,3'-ジメトキシピフエニレンジアミン(4,4')100部をエチレングライコール700部、ピリジン100部及び水200部の混合溶剤中に分散させ、50℃で5時間攪拌後、熱処理過し、十分乾燥すると比表面積(BET法)36 m²/gの赤色顔料975部が得られた。

この様にして得られた顔料を着色剤としてポリオレフィン系樹脂に添加着色成形したときの収縮変形について以下に例をあげて説明する。尚各例中に於いて用いられる変形

度及び収縮率、収縮比は次の方法により測定した。

(1) 変形度

直径120mm、厚さ2mmの円板状の金型を用い、3オンス インライン式射出成形機により、成形温度220℃で円板を成形する。この円板を25℃で48時間放置した後、平面上に置いた円板の片方を軽くおさえ、その反対側の反りが最大になる部位の平面からの高さ%を変形度とする。

(2) 収縮率及び収縮比

縦140mm、横80mm、厚さ2mmの平板状の金型を用い、3オンス インラインスクリーン式射出成形機により、成形温度220℃で平板を成形する。この平板を25℃で48時間放置した後、縦方向（樹脂の流れ方向）及び横方向（樹脂の流れに直角の方向）の長さを測定し、次式に基づき縦方向及び横方向の収縮率を求め、更にそ

れらの比である収縮比を求める。

$$\text{縦方向の収縮率} = \frac{\text{縦方向の金型寸法} - \text{縦方向の成形品寸法}}{\text{縦方向の金型寸法}} \times 100$$

横方向の収縮率は、上式に準ずる。

$$\text{収縮比} = \frac{\text{縦方向の収縮率}}{\text{横方向の収縮率}}$$

実施例1

製造例1で得られた顔料1部とステアリン酸亜鉛1部とから成るドライカラーを高密度ポリエチレン（MI 6、密度0.970g/cm³）1,000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、変形度等を測定した。結果を表-Iに示す。

比較例1-a

製造例1で原料として使用した比表面積68m²/gの顔料を用いるほかは実施例1と同様にして板状の成形品を成

形し、変形度等を測定した。結果を表-Iに示す。

比較例1-b

実施例1の顔料と同一化学構造を有する比表面積25m²/gの市販顔料を用いるほかは実施例1と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表-Iに示す。

表-I

	変形度 (mm)	縦の収縮率 (%)	横の収縮率 (%)	収縮比
実施例1	0	2.18	1.98	1.10
比較例1-a	45	3.24	1.40	2.32
比較例1-b	37	2.68	1.82	1.45
ポリエチレン (無着色)■	0	2.39	2.21	1.08

（■実施例1と同じ条件で板状の成形品を成形）

実施例2

製造例2で得られた顔料1部とステアリン酸亜鉛1部か

ら成るドライカラーを高密度ポリエチレン（MI 6、密度0.970g/cm³）1,000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状成形品に成形し、その変形度等を測定した。結果を表-IIに示す。

比較例2-a

製造例2で原料として使用した比表面積54m²/gの顔料を用いるほかは実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、その変形度等を測定した。結果を表-IIに示す。

比較例2-b

製造例2の顔料と同一化学構造を有する比表面積29m²/gの市販顔料を用いるほかは実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表-IIに示す。

表一Ⅱ

	変形度 (mm)	縦の収縮率 (%)	横の収縮率 (%)	収縮比
実施例 2	0	2.41	2.11	1.14
比較例 2-a	3.5	2.73	1.83	1.49
比較例 2-b	3.1	2.72	1.97	1.38
ポリエチレン (無着色)*	0	2.39	2.21	1.08

(* 実施例 2 と同様に板状の成形品を成形)

実施例 3

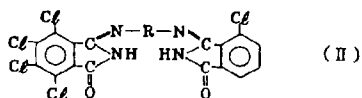
製造例 3 で得られた顔料 1 部とステアリン酸亜鉛 1 部から成るドライカラーを高密度ポリエチレン (MI 6、密度 $0.970 g/cm^3$) 1.000 部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、その変形度等を測定した。結果を表一Ⅲに示す。

比較例 3-a

製造例 3 で原料として使用した比表面積 $4.2 m^2/g$ の顔

実施例 4-1B

一般式 (Ⅱ) で示されるイソインドリノン顔料の R が表 IV に示される基である種々の顔料について、製造例 1 に示した方法と同様な方法で処理を施し、得られた顔料 1 部を実施例 1 と同様にステアリン酸亜鉛 1 部と混合してドライカラーとした。これを高密度ポリエチレン (MI 6、密度 $0.970 g/cm^3$) 1.000 部とドライブレンドし、このブレンド物を射出成形機で板状の着色成形品に成形し、その変形度、収縮率、収縮比を測定した。それぞれの顔料の色相と測定結果を表一Ⅳに示す。



特開昭57-155242 (5)

料を用いるはかは実施例 3 と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を表一Ⅲに示す。

比較例 3-b

製造例 3 の顔料と同一化学構造を有する比表面積 3.9

m^2/g の市販顔料を用いるはかは実施例 3 と同様にして板状の成形品を成形し、その変形度等を測定した。結果を表一Ⅲに示す。

表一Ⅲ

	変形度 (mm)	縦の収縮率 (%)	横の収縮率 (%)	収縮比
実施例 3	0	2.23	2.01	1.11
比較例 3-a	3.7	2.69	1.82	1.48
比較例 3-b	4.2	3.17	1.52	2.12
ポリエチレン (無着色)*	0	2.39	2.21	1.08

(* 実施例 3 と同様の板状の成形品を成形)

表 IV

実施例 No	R	色 相	変形度(%)	縦方向の収縮率(%)	横方向の収縮率(%)	収 縮 比
4		橙 色	0	2.13	1.92	1.11
5		青味黄	0	2.14	2.11	1.14
6		黄 色	0	2.40	2.08	1.15
7		橙 色	0	2.12	1.93	1.10
8		黄	2	2.40	2.03	1.18
9		赤味黄	0	2.34	2.03	1.15
10		橙 色	0	2.32	2.07	1.12
11		橙 色	0	2.36	2.15	1.10
12		赤 色	1	2.20	1.95	1.13
13		橙 色	0	2.14	1.91	1.12
14		赤味黄	0	2.20	2.02	1.09
15		青味黄	0	2.08	1.93	1.08
16		黄	0	2.40	2.08	1.15
17		赤味黄	0	2.24	2.00	1.12
18		赤味黄	0	2.25	2.06	1.09